

# 博士論文審査報告書

## 論 文 題 目

Charge-Transport Process of Organic Redox-Active Molecules and Their Application to a Highly Efficient and Charge-Storable Dye-Sensitized Solar Cell

有機レドックス分子の電荷移動過程と蓄電能もつ色素増感太陽電池への応用

申 請 者

Michio	SUZUKA
鈴鹿	理生

応用化学専攻 高分子化学研究

2015 年 2 月

色素増感太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cell: DSSC) は、簡便な作製プロセスや高い意匠性、また光電変換効率に増大の余地あることから次世代太陽電池のひとつとして多くの研究がなされている。DSSC は一連の酸化還元 (レドックス) 反応から構成される湿式・電気化学デバイスである。酸化還元反応を担う分子としてはヨウ素や金属錯体のほかに有機レドックス分子があり、分子の大きさや置換基により反応性の設計が可能である。それらの一部は高分子同族体 (レドックス高分子) にも拡張され、集導電体上に固定されたレドックス高分子をセンサー、表示素子、蓄電体として応用する研究も報告されている。しかし、有機レドックス席間また集電体表面/有機分子界面での電子授受過程については未解明な点が多く残されている。

このような背景のもと、申請者はレドックス高分子を含む有機レドックス分子を DSSC へ応用することによって、出力電圧の向上による変換効率の増大や蓄電機能の付与が可能になるのではないかと着想した。本論文ではまず、その基礎として有機レドックス分子での電荷移動過程の一例を解明するとともに、それら分子の一つであるニトロキシドラジカルを用い、効率高い DSSC を実現している。また、特定の電位をもつレドックス高分子を合成し、蓄電極として組み込み、DSSC の蓄電機能を実証した内容となっている。

本論文は 7 章から構成されており、以下に各章の要点と評価を述べる。

第 1 章では、DSSC の構成について、他の太陽電池と比較しながら概説し、DSSC の長所について短く述べている。加えて、有機分子の DSSC への適応事例を引用しながら、メディエータおよび色素の設計を整理し、本論文の意義と位置づけに触れている。

第 2 章では、酸化還元電位の異なる種々のレドックス活性な分子を対象に、インジウムドープ酸化スズ (ITO) および浅い準位もつアルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO) 界面での電荷移動過程について記述している。ITO ではいずれも可逆な反応性を示したのに対し、AZO 上では貴な電位を有する分子において反応速度定数が著しく低下する現象を見出し、その要因が AZO の浅い仕事関数に起因することを示している。この差違に起因して光電流の方向が逆となる結果を得ている。電極/有機分子界面の反応速度が太陽電池の特性に大きく寄与することを示した興味深い知見であり、これらの成果は、エレクトロクロミック素子やセンサーなど他の電気化学デバイスへの応用にもあてはまるものである。

第 3 章では、ニトロキシドラジカルを分子内に有するテトラメチルピペリジンオキシル (TEMPO) を酸化還元メディエータとして、インドリン系有機色素に長鎖アルキル基を導入した色素分子をはじめて検討した内容を記述している。この DSSC は 10% 超える変換効率を示し、有機色素から成る DSSC のなかで世界最高値に並ぶ効率を報告している。長鎖アルキル基の導入により蛍光消光は一桁加速されること、水晶発振子マイクロバランスでの重量変化、色素の NMR 低磁場シフトなどから、長鎖アルキル基とメディエータ

TEMPO との疎溶媒性相互作用として効果を描像している。これは光電変換にとって理想的な機作であり、高効率の要因を論理的に説明している。有機分子のもつ特徴を活かした高効率 DSSC として新しい方法論を拓いた意義は極めて高い。

第 4 章では、ポリマー鑄型法を用いて多孔酸化チタン層を作製し、DSSC の散乱層としての性能を記述している。高空隙な散乱層は、ポリメタクリル酸メチル粒子を用いたポリマー鑄型法によって作製され、屈折率の低い光学的特性を有し、光吸収層との間に前方散乱性を起こし素子反射率が低減することで、DSSC の電流値が数%増加することを示している。さらにイミダゾリウム塩を電解液として逆電子移動を抑制し、非常に低い照度下（例えば、太陽光の 500 分の 1）においても 0.9V を超える出力電圧を報告している。これらの結果は、低照度下における DSSC の設計指針を示唆するものであり、屋内発電での実用に繋がる貴重な成果と言える。

第 5 章では、ビオロゲンポリマーを蓄電極とした蓄電能もつ DSSC について記述している。ビオロゲンポリマーは電解重合法によって作製され、繰り返し安定にかつ高速に充放電できる蓄電極となっていることをまず明らかにしている。ビオロゲンポリマーを蓄電極として導入した DSSC は、光照射後に暗転しても 0.5V 以上の電圧を維持し、75%容量で放電した結果などを整理し、蓄電能もつ DSSC を実現している。またこの DSSC が、ある光強度以下において充電が生起しない現象を見出し、その要因が光負極と蓄電極準位の卑・貴が逆転するために起こると結論づけている。この結果は、蓄電極としての性能が酸化チタンの準位と蓄電極の酸化還元電位との関係によって決まることを示しており、興味深い成果である。

第 6 章では、正極材としてデカメチルフェロセンポリマー、負極材としてキノンポリマーを合成し、正極・負極ともにレドックス高分子から成るデバイスを構築している。正・負極に求められる電位を、フェロセンへのメチル基の導入、および電解液カチオンの選択によるキノンポリマーの酸化還元電位の制御で実現し、高速な放電と暗時の電力供給が可能な DSSC を具現化している。また、蓄電機能もつ DSSC の発電特性の評価手法として、光照射時の開放電圧値解析を提案している。この DSSC によって、小型無線センサーが暗時を含む 24 時間連続して駆動することを実証しており、DSSC の室内発電への応用が実用に繋がる可能性をアピールしている。

第 7 章では、本研究成果の総括として、有機レドックス分子を用いた DSSC の特徴を整理し、DSSC の実用化に向けた展望と今後の課題について言及している。

以上述べてきたように、本論文はレドックス高分子を含む有機レドックス分子の電荷移動過程を分光学的、電気化学的手法を駆使して多角的に解明し特徴づけるとともに、これらの知見を DSSC に巧みに適用し、DSSC の高い効率と蓄電機能の付与を実証したものである。本論文で得られた成果は

DSSC の開発にとどまらず、広く有機機能材料の係わる工学領域に波及効果の高い知見と言える。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2015年 2月

審査員(主査)	早稲田大学	教授	工学博士(早稲田大学)	西出 宏之
	早稲田大学	教授	工学博士(早稲田大学)	本間 敬之
	早稲田大学	教授	博士(工学)早稲田大学	小柳津 研一